



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenl. gungsschrift**
(10) **DE 197 16 536 A 1**

(51) Int. Cl. 5:

G 03 C 5/395

G 03 C 7/44

C 02 F 1/44

(21) Aktenzeichen: 197 16 536.2
(22) Anmeldetag: 19. 4. 97
(43) Offenlegungstag: 30. 10. 97

DE 197 16 536 A 1

(30) Unionspriorität:

96 05593 29.04.96 FR

(71) Anmelder:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:

Schmidt, P., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 73257 König

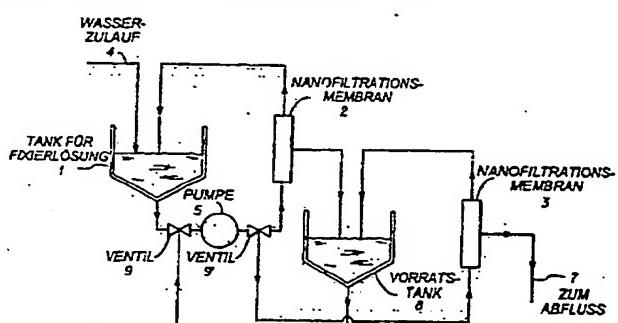
(72) Erfinder:

Martin, Didier J., Givry, FR; Guizard, Christian G., Montpellier, FR; Diaz, Jean Francois, Assas, FR

(54) Verfahren und Vorrichtung zum selektiven Extrahieren von Halogenidionen aus fotografischen Bädern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum selektiven Extrahieren der Halogenidionen aus fotografischen Bädern.

Gemäß der Erfindung werden die zu behandelnden Lösungen einem ersten Nanofiltrationsschritt (2) in einem Durchlauffiltrationsmodus und dann einem zweiten Nanofiltrationsschritt (3) in einem Anreicherungsmodus unterzogen. Dadurch ist es möglich, während der Entwicklung fotografischer Produkte die Lebensdauer der Fixier- oder Bleichbäder bzw. der Bleichfixierbäder zu verlängern.



DE 197 16 536 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09.97 702 044/968

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Extrahieren der Halogenidionen aus zum Entwickeln fotografischer Halogenidprodukte verwendeten fotografischen Fixier- oder Bleichfixierlösungen.

5 Insbesondere ermöglicht es die Erfindung, Iodid- und Bromidionen aus wäßrigen Fixier- oder Bleichfixierlösungen, die hauptsächlich Thiosulfat als Fixiermittel enthalten, dadurch zu entfernen, daß die Fixierlösung mit Nanofiltrationsmembranen in Kontakt gebracht wird.

10 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Entwickeln fotografischer Silberhalogenid-Produkte mit einem Schritt, bei dem die Fixier- oder Bleichfixierlösung einem kontinuierlichen oder nicht kontinuierlichen Verfahren unterzogen wird, um die Mehrheit der Halogenidionen mittels Nanofiltrationsmembranen zu entfernen und die Halogenidionen in der Fixierlösung während der gesamten Entwicklungsdauer auf einem annehmbaren Niveau zu halten.

15 Das Verfahren zur Herstellung einer Silberhalogenid-Fotografie besteht im wesentlichen darin, daß ein fotografisches Silberhalogenidprodukt einer aktinischen Strahlung ausgesetzt wird, die ein Bild erzeugt, das dann durch chemische Entwicklung sichtbar gemacht wird. Einer der wesentlichen Schritte dieser Behandlung besteht darin, das Produkt mit einer Entwicklungslösung zu behandeln, in der ein Teil der Silberhalogenide in metallisches Silber umgewandelt wird.

20 Um Schwarz/Weiß-Bilder zu erhalten, müssen die unentwickelten Silberhalogenide entfernt werden, und um ein Farbbild zu erhalten, muß das gesamte Silber nach der Ausbildung des Bildes aus dem fotografischen Produkt entfernt werden. Bei der Schwarz/Weiß-Fotografie werden die unentwickelten Silberhalogenide dadurch entfernt, daß man sie in einem Lösungsmittel für Silberhalogenide, einem sogenannten Fixativ, das in einem Fixierbad eingesetzt wird, löst. Bei der Farbfotografie wird das Silber dadurch entfernt, daß man das metallische Silber oxidiert und das oxidierte metallische Silber und die unentwickelten Silberhalogenide löst. Die 25 Oxidation des metallischen Silbers wird erreicht durch ein Bleichmittel und das Lösen des oxidierten Silbers und der unentwickelten Silberhalogenide mittels eines Fixierbades. Beide Vorgänge können bei Einsatz eines Bleichfixierbades auch kombiniert werden. In der folgenden Beschreibung wird der Begriff "Fixierlösung" ohne Unterschied für gealterte oder verbrauchte Fixier- oder Bleichfixierbäder, das heißt solche Bäder verwendet, die bereits zum Fixieren bestimmter Mengen von fotografischen Produkten verwendet wurden.

30 Höchst erwünscht ist es, fotografische Produkte so schnell wie möglich verarbeiten zu können. Insbesondere der Fixierschritt sollte möglichst kurz sein. Während des Entwickelns sammeln sich Reaktionsprodukte in den Fixierlösungen an. Diese Produkte, im wesentlichen gelöstes Silber und Halogenidionen, verlangsamen die Fixierreaktion und führen zu geringerer Wirksamkeit der Fixierlösung. Um dies zu verhindern, wird die verbrauchte Lösung dadurch reaktiviert, daß man nach Verarbeitung einer bestimmten Menge des fotografischen 35 Produkts eine Regenerierlösung zugibt. Dies verhindert jedoch nicht, daß sich unerwünschte Substanzen in der Entwicklungslösung ansammeln, so daß schließlich die Wirksamkeit der Lösung nicht mehr durch die Zugabe frischer Flüssigkeit regeneriert werden kann. In der Praxis geht man so vor, daß bei Zugabe der Regenerierlösung in den Entwicklungstank eine gleiche Menge verbrauchter Lösung über einen Überlauf abgelassen wird. Um die Konzentration der unerwünschten Substanzen zu verringern, muß jeweils eine sehr große Menge 40 verbrauchter Entwicklungslösigkeit abgelassen werden.

Aus Umweltgründen ist es außerdem nötig, möglichst geringe Mengen chemischer Produkte einzusetzen. Eine Möglichkeit, die Abflußmengen zu verringern, besteht darin, die Regenerationsraten der Entwicklungslösungen gering zu halten, wodurch auch die Flüssigkeitsmenge, die über den Überlauf in das Abflußsystem gelangt, verringert wird. Mit geringeren Regenerationsraten steigen jedoch wieder die Konzentrationen von 45 Silber und Halogeniden, und auch der Verzögerungseffekt verstärkt sich. Außerdem stellt sich das Problem von Resttönungen mit den sich daraus ergebenden Fixierschwierigkeiten. Daher können niedrige Regenerationsraten nur eingesetzt werden, wenn unerwünschte Substanzen aus den Fixierlösungen entfernt werden.

Durch Entfernung des Silbers aus gebrauchten Fixierlösungen auf chemischem oder mechanischem Wege läßt sich die Fixierung verbessern und die Menge der Abflüsse verringern. In der Praxis wird die Silberionenkonzentration auf zwischen 0,5 g/l und ein 1 g/l gehalten. Allerdings entfernen diese Behandlungen nicht die Halogenidionen und besonders nicht die Iodidionen, die einen ganz beträchtlichen Verzögerungseffekt haben. Die höhere Konzentration an Bromidionen in der Fixierlösung bringt keine besonderen Probleme mit sich, da die Bromidionen nur geringen Einfluß auf die Fixierkinetik haben.

Wenn es also möglich wäre, die Iodidionen aus den Fixierlösungen zu entfernen, könnte man das Fixieren 55 beschleunigen, und dies wiederum würde die Lebensdauer der Fixierlösung bei weiterhin geringen Regenerationsraten verlängern.

Das Extrahieren von Halogenidionen aus der Fixierlösung wird jedoch durch andere in der Lösung vorhandene Verbindungen, zum Beispiel Thiosulfat, Sulfite und Silber in Chelatform erschwert. Die Thiosulfat- oder Sulfidionen sollten zweckmäßigerweise nicht entfernt werden, da sie die wirksamen Fixiermittel sind. Leider 60 wirken zahlreiche Verfahren, durch die Iodidionen entfernt werden könnten, wie Oxidation, Chelatbildung und Ionenaustausch, auch auf diese anderen Anionen. Sulfit- und Thiosulfationen oxidieren leicht. Und zahlreiche Substanzen die mit Iodidionen ausfallen oder einen Komplex bilden, reagieren auch mit den Thiosulfationen. Anionenaustauscherharze extrahieren sowohl Iodidionen als auch Thiosulfationen.

Außerdem wird das Problem der Extraktion von Iodidionen noch durch die hohe Konzentration von Verbindungen, die den Prozeß stören können, erschwert. Thiosulfationen sind normalerweise in einer Konzentration zwischen 0,1 und 2,0 Mol/l vorhanden. Sulfitionen sind in einer Konzentration zwischen 0,01 und 1 Mol/l vorhanden. Die Iodidionenkonzentration sollte unter 0,05 Mol/l, vorzugsweise unter 0,005 Mol/l gehalten werden. Deshalb ist es wichtig, daß das System zum Entfernen von Iodidionen äußerst selektiv arbeitet, insbe-

sondere bezüglich der Thiosulfationen.

US-A-3,925,175 beschreibt ein System zum Extrahieren von Silber und Halogenidionen, bei dem die Fixierlösung durch die kathodische Kammer einer Elektrolytzeile geführt wird. Die Elektrolytzeile besteht aus einer halbdurchlässigen Membran, die die Anode und die Kathode trennt, wobei sich in der anodischen Kammer eine Lösung elektroaktiver oxidierfähiger Substanzen befindet. Allerdings sind derartige halbdurchlässige Membranen teuer und verstopfen leicht durch die in der Lösung enthaltenen Verbindungen, so daß sie nach kurzer Zeit nicht mehr wirksam arbeiten. Außerdem erfordert dieses Verfahren eine elektrische Ausrüstung und verbraucht Strom, wodurch sich Kosten und Komplexität des Abscheidevorgangs erhöhen. 5

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 348 532 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Fixierlösung mit einem Ionentauscherharz in Kontakt gebracht wird, um das Fixieren des Silberiodid enthaltenden fotografischen Produkts zu beschleunigen und die Menge der abgelassenen Abflüsse zu verringern. Aber entweder entfernen diese Harze neben den Iodidionen auch andere Ionen, wie Thiosulfat, Sulfit- und maskierte Silberionen, oder sie können in Lösungen, die zahlreiche andere anionische Verbindungen enthalten, nicht zum Entfernen der Iodidionen eingesetzt werden. 10

Die DE-A-42 36 713 schlägt den Einsatz des Nanofiltrationsverfahrens oder der Nanofiltration in Verbindung mit der Ultrafiltration zum Abscheiden der im Waschwasser des Bleichfixierschritts fotografischer Entwicklungsverfahren gelösten Verbindungen vor. Dabei ermöglicht ein erster Schritt bei hoher Strömungsgeschwindigkeit und geringer Konzentration die Rückgewinnung des Reinwassers, das dann wieder den Spülanks zugeführt werden kann. In einem zweiten Schritt bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit und hoher Konzentration können die vorhandenen Fixierverbindungen im Waschwasser wieder angereichert werden, so daß die 20 erhaltene wäßrige fotografische Lösung zum Fixieren oder Bleichen/Fixieren verwendet werden kann. 15

US-A-5,219,717 beschreibt ein Verfahren zum selektiven Extrahieren der Iodidionen aus Fixier- und Bleichfixierbädern, bei dem ein anionisches oberflächenaktives Mittel, ein Iodid absorbierendes Mittel und ein Polymer verwendet werden, wobei das anionische oberflächenaktive Mittel eine zum Polymer entgegengesetzte Ladung aufweist. Zum Beispiel kann es sich bei dem absorbierenden Mittel um Silverbromid, beim Polymer um ein Methakrylat-, Methakrylamid-, Akrylat- oder Akrylamid-Copolymer handeln. Dieses sehr selektive Verfahren ermöglicht es, die Iodidionen zu entfernen, ohne die Thiosulfatkonzentration zu verändern. Allerdings ist das Verfahren schwierig durchzuführen, da man ein mit der Verbindung, die die Iodidionen absorbiert, und mit dem oberflächenaktiven Mittel bedecktes Polymer-Trägerband in dem die Fixierlösung enthaltenden Behälter umlaufen lassen muß. 25

EP-A-0 407 979 schlägt die Verwendung einer Technologie unter Einsatz der Umkehrosmose zum Regenerieren und Wiederverwenden von Waschwasser oder Fixierlösungen vor. 30

Die auf den Namen des Anmelders eingereichte Patentanmeldung FR 95 09897 beschreibt das Regenerieren einer Fixierlösung mittels zweier Nanofiltrationsschritte. In einem ersten Schritt wird eine Vorabscheidung dadurch bewirkt, daß die Fixier- oder Bleichfixierlösung einem ersten Nanofiltrationsschritt mittels einer im Anreicherungsmodus arbeitenden Rohrmembran unterzogen wird. Das in diesem ersten Schritt erhaltene Permeat wird einem zweiten Nanofiltrationsschritt mittels einer im Durchlauffiltrationsmodus arbeitenden Spiralmembran unterzogen. 35

Die in der vorstehend genannten Anmeldung beschriebene Lösung löst zwar das weiter oben dargestellte Problem zum Teil, ist aber, insgesamt nicht befriedigend. Denn es ermöglicht nur die Extraktion von etwa 50% der Halogenidionen aus der Bleich- oder Bleichfixierlösung. Außerdem ist bei diesem Verfahren die Verwendung zweier verschiedener Nanofiltrationsmembrantypen erforderlich, was zu einer wesentlichen Erhöhung der Kosten der Durchführung des Verfahrens führt. Schließlich beträgt der Konzentrationsverlust von Thiosulfat bei diesem Verfahren in jedem Fall etwa 10%. Außerdem ist es nicht möglich, die Fixierlösung mit Thiosulfat 40 anzureichern. 45

Deshalb wäre ein Verfahren wünschenswert, das einfach durchzuführen ist und die vorstehend in bezug auf den Stand der Technik erörterten Probleme weitgehend zu lösen in der Lage ist.

Dieses Problem wird gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren zum selektiven Abscheiden der Halogenidionen in wäßrigen fotografischen Fixier- oder Bleichfixierlösungen von anderen in der Lösung enthaltenen Substanzen, bei dem die Lösung unter Bildung eines Permeats und eines Retentats durch mindestens ein 50 Nanofiltrationsmodul hindurchgeführt wird, wobei das Verfahren durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

- a) Verdünnen der Lösung mit einer Wassermenge, die der 0,1- bis 10-fachen Menge der Lösung entspricht,
- b) Unterziehen der Fixier- oder Bleichfixierlösung einem ersten Nanofiltrationsschritt in einem Durchlaufmodus mit niedriger Durchflußrate und niedrigem Konzentrationsfaktor, so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat mit hoher Halogenidionenkonzentration und niedriger Konzentration der anderen Substanzen bilden, und
- c) Unterziehen des im ersten Nanofiltrationsschritt erzeugten Permeats einem zweiten Nanofiltrationsschritt in einem Anreicherungsmodus mit höherer Durchflußrate und höherem Konzentrationsfaktor als im Schritt b), so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat bilden, das im wesentlichen keine der anderen Substanzen enthält. 55 60

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zum selektiven Abscheiden der Halogenidionen in wäßrigen fotografischen Fixier- oder Bleichfixierlösungen von anderen in der Lösung enthaltenen Substanzen, bei der die Lösung unter Bildung eines Permeats und eines Retentats durch mindestens ein Nanofiltrationsmodul hindurchgeführt wird, wobei die Vorrichtung gekennzeichnet ist durch 65

a) Mittel zum Verdünnen der Lösung mit einer Wassermenge, die der 0,1- bis 10-fachen Menge der Lösung entspricht,

b) Mittel, mit denen die Fixier- oder Bleichfixierlösung einem ersten Nanofiltrationsschritt in einem Durchlaufmodus mit niedriger Durchflußrate und niedrigem Konzentrationsfaktor unterzogen wird, so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat mit hoher Halogenidionenkonzentration und niedriger Konzentration der anderen Substanzen bilden, und

c) Mittel, mit denen das im ersten Nanofiltrationsschritt erzeugte Permeat einem zweiten Nanofiltrationsschritt in einem Anreicherungsmodus mit höherer Durchflußrate und höherem Konzentrationsfaktor als im Schritt b) unterzogen wird, so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat bilden, das im wesentlichen keine der anderen Substanzen enthält.

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird ferner ein Verfahren zum Entwickeln fotografischer Silberhalogenidprodukte angegeben, das einen Entwicklungsschritt, einen Fixierschritt oder einen Bleichfixierschritt und mindestens einen Wässerungsschritt umfaßt, wobei das Entwicklungsverfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die im Fixier- oder Bleichfixierschritt verwendete wäßrige fotografische Lösung nach dem erfindungsgemäßen Abscheideverfahren behandelt wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine erste, zum kontinuierlichen Extrahieren der Halogenidionen aus Fixierlösungen eingesetzte Vorrichtung;

Fig. 2 eine zweite, zum diskontinuierlichen Extrahieren der Halogenidionen aus Fixierlösungen eingesetzte Vorrichtung;

Fig. 3 eine weitere Ausführungsform der Vorrichtung.

Bei der Nanofiltration handelt es sich um eine Technik zum selektiven Abscheiden in Lösung vorliegender löslicher Salze und organischer Verbindungen, mit dem Substanzen mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 1.000 abgeschieden werden können. Die Technik beruht auf den Phänomenen der Diffusion und Konvektion durch eine poröse Membran mit einer Porengröße von etwa 1 nm. Die durch die Membran hindurchgeführte Lösung nennt man Filtrat oder Permeat, die von der Membran zurückgehaltene Lösung, Konzentrat oder Retentat.

Nanofiltrationsmembranen können anorganisch oder organisch sein. Bei organischen Membranen handelt es sich um solche, die auf Zelluloseazetat, Poly(amid/imid), Polysulfon, Acrylpolymeren oder Fluorpolymeren basieren.

Anorganische Membranen basieren auf Kohlenstoff, Keramik, anodisiertem Aluminium, Sintermetall, porösem Glas oder Verbundgeweben auf Kohlenstofffaserbasis.

Im Einsatz müssen die Membranen in Trägern, sogenannten Modulen, montiert werden. Grundsätzlich stehen zwei Modultypen zur Verfügung:

Rohrmodule und Spiralmodule.

Die im folgenden als "Rohrmembran" bezeichneten Rohrmodule bestehen aus hohlen, porösen Rohren, an denen die halbdurchlässige Membran befestigt ist. Die Lösung fließt im Inneren des Rohres durch dieses hindurch. Die Rohre können entweder in Reihe oder parallel angeordnet werden.

Die im folgenden als "Spiralmembran" bezeichneten Spiralmodule bestehen aus einer flachen Membran, die um ein perforiertes hohles Rohr zum Sammeln des Permeats herumgewickelt ist. Ein zwischen den Membranen angeordnetes Kunststoffgitter trennt die Membranen voneinander und erzeugt eine Turbulenz im Flüssigkeitsstrom. Um den erforderlichen Druck auf die zu behandelnde Flüssigkeit ausüben zu können, werden die Membranwickel in rohrförmige Druckkammern eingesetzt, die an ihren Enden mit Anschlußsystemen ausgestattet sind.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise Spiralmodule verwendet.

Die Membranen können im "Anreicherungsmodus" oder im "Durchlauffiltrationsmodus" arbeiten. Im Anreicherungsmodus fließt das Permeat ab, während das Retentat wiederverwendet wird. Die zu behandelnde Lösung wird mit fortschreitender Behandlung immer konzentrierter. Im "Durchlauffiltrationsmodus" wird die zu behandelnde Lösung verdünnt, um den durch das Permeat bedingten Verlust zumindest teilweise auszugleichen. Zum Beispiel ist es möglich, eine Wassermenge zuzuführen, die der 0,1- bis 10-fachen Menge des abfließenden Permeats entspricht.

Die Abscheidewirkung der Membran wird bestimmt durch den Grad der Ionenretention. Für ein Ion x (R_x) errechnet sich der Retentionsgrad aus den Konzentrationen dieses Ions x im Permeat [(X_p)] und im Retentat [(X_r)] nach folgender Formel:

$$R_x = [1 - ((X_p) / (X_r))] \cdot 100$$

Ein positiver Retentionsgrad zeigt an, daß die Mehrheit der Ionen x in der Membran zurückgehalten wird, ein negativer Retentionsgrad, daß die Mehrheit der Ionen x von der Membran durchgelassen wird.

Im allgemeinen verändern sich die Retentionsgrade und der Durchfluß des Permeats im Laufe der Zeit.

Erfindungsgemäß wird die Lösung zwei Nanofiltrationsschritten unterzogen. Hierzu können zwei voneinander getrennte Membranen eingesetzt werden, wobei jede der Membranen Teil eines eigenen Umwälzkreises ist, oder aber es kann nur eine Membran mit in diesem Fall zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen verwendet

werden. Die erste Membran bewirkt eine erste Abscheidung der Halogenidionen, wobei sie mit geringer Strömungsrate und geringem Konzentrationsfaktor arbeitet. Die zweite Membran ermöglicht die Abscheidung bei gegenüber der ersten Membran höherer Strömungsrate und höherem Konzentrationsfaktor.

Erfindungsgemäß wird die erste Membran im "Durchlauffiltrationsmodus" eingesetzt, wobei die Fixier- oder Bleichfixierlösung vor dem Durchgang durch die erste Membran mit einer Wassermenge verdünnt wird, die der 0,1- bis 10-fachen Menge der zu behandelnden Lösung entspricht. Vorzugsweise sollte dieser Arbeitsgang mit konstantem Volumen ausgeführt werden, wobei die zugegebene Wassermenge genau das Lösungsvolumen ausgleichen sollte. Die Wassermenge kann kontinuierlich oder auf einmal zugegeben werden. Die zweite Membran arbeitet im "Anreicherungsmodus".

Fig. 1 zeigt eine erste Ausführungsform der Erfindung zum kontinuierlichen Extrahieren der Halogenidionen aus Fixierlösungen. 10

Das vom Überlauf des Entwicklungsgeräts kommende gebrauchte Fixierbad wird, nachdem es eine Vorrichtung, zum Beispiel eine (nicht dargestellte) Elektrolytvorrichtung, zum Extrahieren der Silberionen passiert hat, dem Tank 1 zugeleitet, wo die Fixier- oder Bleichfixierlösung vor der Zuführung zur ersten Membran mit einer Wassermenge verdünnt wird, die der 0,1- bis 10-fachen Menge der zu behandelnden Lösung entspricht. Gemäß 15 einer anderen Ausführungsform erfolgt der Elektrolysevorgang anschließend.

Vorzugsweise wird die Fixier- oder Bleichfixierlösung mit Wasser aus den Wässerungsschritten (Einlaß 4) der fotografischen Entwicklung verdünnt, das zuvor mittels einer Nanofiltrationsmembran 2 im Anreicherungsmodus bei hoher Strömungsrate behandelt wurde. Anschließend wird es mittels einer Pumpe 6 der ersten Nanofiltrationsmembran 2 zugeführt. Bei der ersten Membran 2 handelt es sich um eine organische Spiralmembran mit einer Oberfläche von 2,21 m². Das Retentat dieser ersten Membran 2 wird in den das Fixierbad enthaltenden Tank 1 zurückgeleitet, während das Permeat mittels einer Pumpe 5 zu einer zweiten Nanofiltrationsmembran 3 geleitet wird. Bei der zweiten Membran 3 handelt es sich um eine organische Rohrmembran mit einer Oberfläche von 2,21 m². Das Permeat der zweiten Membran 3 wird in das Abflußsystem 7 abgelassen, das Retentat wird in den das Fixierbad enthaltenden Tank 1 zurückgeleitet. 20 25 30 35

Diese Ausführungsform ermöglicht es, die Halogenidionen in der Fixierlösung während der gesamten Entwicklungsdauer trotz niedriger Regenerationsraten auf einem annehmbaren Niveau zu halten. Zum Beispiel wird der Verdunstungsfaktor ausgeglichen.

Nach einer anderen, in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform erfolgt die Extraktion der Halogenidionen diskontinuierlich. Bei dieser Vorrichtung werden nur eine Pumpe 5 und Dreiwegeventile 9, 9' verwendet, mittels derer der Flüssigkeitsstrom in die gewünschte Richtung gelenkt werden kann. Wie im zuvor beschriebenen Fall wird das gebrauchte Fixierbad mit dem daraus entfernten Silber in einem Tank 1 gelagert, in dem die Fixier- oder Fixierbleichlösung vor der Zuführung zur ersten Membran 2 zunächst mit einer Wassermenge verdünnt wird, die der 0,1- bis 10fachen Menge der zu behandelten Lösung entspricht. Selbstverständlich kann die zum Verdünnen zuzuführende Wassermenge von einem nicht dargestellten Computer berechnet werden, wobei der Wasserzulauf dann von diesem Computer gesteuert wird. Die verdünnte Lösung wird dann mittels einer Pumpe 5 und den Ventilen 9, 9' zur ersten Nanofiltrationsmembran 2 geleitet. Nach dem Durchgang durch die erste Nanofiltrationsmembran 2 wird das Retentat wie zuvor wieder in den das Fixierbad enthaltenden Tank 1 geleitet, während das Permeat einem Vorratstank 8 zugeführt wird. Anschließend wird es mittels der Pumpe 5 und der Ventile 9, 9' der zweiten Nanofiltrationsmembran 3 zugeführt. Das Permeat der zweiten Membran 3 wird in das Abflußsystem 7 abgelassen, das Retentat wird wieder in den Tank 8 zurückgeführt. Bei Abschluß der Behandlung werden die Inhalte der Tanks 1 und 8 vermischt und können als regeneriertes Fixierbad wiederverwendet werden. 40 45 50 55

Fig. 3 zeigt schematisch eine dritte Ausführungsform, in der für die beiden Nanofiltrationsschritte dieselbe Membran verwendet wird. Im ersten Schritt (Ventil 9 offen, Ventil 9' geschlossen) arbeitet die Membran 2 nach Verdünnung der Lösung (Wasserzulauf 4) im Durchlauffiltrationsmodus, und das Permeat P1, das eine hohe Halogenidionenkonzentration und einen geringen Thiosulfatgehalt aufweist, wird zum Tank 8 geleitet (Ventil 12 geschlossen, Ventil 12' offen). Das Retentat R1, das eine hohe Thiosulfatkonzentration und einen geringen Halogenidionengehalt aufweist, wird wieder in den Tank 1 zurückgeführt (Ventil 11 offen, Ventil 11' geschlossen). Dieser erste Schritt wird solange fortgesetzt, bis der Konzentrationsfaktor (VCF) im Normalfall zwischen zwei und vier, vorzugsweise drei beträgt. Als nächstes wird im zweiten Schritt (Ventil 9 geschlossen, Ventil 9' offen) der Inhalt des Tanks 8 kontinuierlich durch die im Anreicherungsmodus arbeitende Membran 2 umgepumpt. Das hauptsächlich Wasser und Halogenidionen enthaltende Permeat P2 wird in das Abflußsystem abgelassen (Ventil 12 offen, Ventil 12' geschlossen). Das Retentat R2, das eine hohe Thiosulfatkonzentration aufweist, wird in den Tank 8 zurückgeleitet (Ventil 11 geschlossen, Ventil 11' offen), bis der Konzentrationsfaktor im Regelfall zwischen fünf und zehn, vorzugsweise bei sechs liegt. 55

Zum Beispiel liegt im ersten Schritt die Retentionsrate der Membran 2 (im Anreicherungsmodus bei einem Permeat-Durchfluß von 2 l/h/m² bestimmt) bei den Halogeniden unter -500 und bei den anderen in Lösung befindlichen Substanzen (Thiosulfat, Sulfit, Sulfat, Ag) über 30. Im zweiten Schritt liegt die Retentionsrate der Membran 2 (im Anreicherungsmodus bei einem Permeatdurchfluß von 6,7 l/h/m² bestimmt) bei den Halogeniden unter -500 und bei den anderen in Lösung befindlichen Substanzen (Thiosulfat, Sulfit, Sulfat, Ag) über 60. 60

Die letztgenannte Lösung ist insofern besonders vorteilhaft, als sie es ermöglicht, dieselbe Nanofiltrationsmembran 2 für beide Verfahrensschritte einzusetzen und damit die Kosten des Systems wesentlich zu verringern.

Die Erfindung soll nun anhand der folgenden Beispiele im einzelnen beschrieben werden.

Beispiele

Bei allen Beispielen weist die verwendete Fixierlösung die folgende Zusammensetzung auf:

5	Ammoniumthiosulfat	0,36 Mol/l
	Natriumsulfit	1,03 Mol/l
	Ammoniummetabisulfit	0,06 Mol/l
	Bromid*)	0,12 Mol/l
10	Iodid*)	0,0063 Mol/l
	Silbernitrat	0,0093 Mol/l
	Essigsäure	0,038 Mol/l
	Soda zur Einstellung des pH-Werts auf	6,8

15 *Das Bromid und das Iodid stammen aus den behandelten Emulsionen und sind mit Alkalimetallen assoziiert.

20 Im folgenden Beispiel 1, das der Offenbarung der Patentanmeldung FR 95 09897 entspricht, werden ein Nanofiltrationsmodul mit einer von der KYRIAT WEIZMANN Ltd. vertriebenen organischen Rohrmembran MPT 31 (Membran T) und einer von der FILMTEC CORPORATION vertriebenen organischen Spiralmembran NF 45 (Membran S) mit den in Tabelle 1 angegebenen Merkmalen verwendet:

Tabelle 1

		Membran T	Membran S
MERKMALE			
25	Membranoberfläche (m ²)	0,05	2,21
30	Höchstdruck (10 ² kPa)	40	41
Retentionsrate in %			
35	MgSO ₄ 2 g/l (896 kPa)	—	98
	Glucose 5% (3.034 kPa)	65	—
	Glucose 10% (1.034 kPa)		91
40	NaCl 20 g/l (896 kPa)		20
	NaCl 0,2% (3.034 kPa)	30	—
BETRIEBSBEDINGUNGEN			
45	Temperatur (°C)	25	25
	pH-Wert	7	7
50	Strömungsrate	16,5	75

55 In den anderen Beispielen werden nur von der FILMTEC CORPORATION vertriebene organische Spiralmembranen NF 45 verwendet.

Beispiel 1 (Vergleich)

60 Dieses Beispiel arbeitet gleichzeitig mit der Rohrmembran und mit der Spiralmembran. Die Rohrmembran arbeitet im Anreicherungsmodus, die Spiralmembran im Durchlauffiltrationsmodus, wobei die gesamte Wassermenge auf einmal zu Beginn zugegeben wird.

Bei diesem Beispiel werden 30 Liter Fixierlösung über einen Zeitraum von 370 Minuten mit der Rohrmembran mit einem Druck von 30 × 10² kPa behandelt. Der Anreicherungsfaktor beträgt 3. Es werden 20 Liter Permeat erhalten.

65 Den 20 Litern dieses Permeats werden 20 Liter Wasser zugesetzt (der Verdünnungsfaktor ist 2), und das verdünnte Permeat wird der zweiten, d. h. der Spiralmembran zugeleitet. Diese arbeitet mit einem Druck von 35 × 10² kPa. Wenn das Volumen des Permeats der zweiten Membran 20 l erreicht hat, wird der Arbeitsgang unterbrochen. Der Anreicherungsfaktor ist 2.

Diese Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Membran	Zeit (min.)	J_p (l/h/m ²)	V_{per}	VCF	VDF
TM	370	25,2	20	3	-
SM	38	6,5	20	2	2

Die Abscheidungsausbeute wird in der Weise errechnet, daß man unter Berücksichtigung des Anreicherungsfaktors bei der Rohrmembran und der Verdünnung und Anreicherung bei der Spiralmembran die Retentate der beiden Membranen addiert.

Es ergibt sich die folgende Verringerung der Konzentration der verschiedenen Bestandteile des Fixierbades:

Silber 5,1%
Thiosulfat 8,2%
Sulfit + Sulfat 23,3%
Iodid 61,5%
Bromid 59,2%

Daraus ergibt sich eindeutig, daß die Verringerung des Thiosulfats in der regenerierten Lösung etwa 10% beträgt. Außerdem verbleiben rund 40% der Iodidionen und 40% der Bromidionen in der Lösung.

Beispiel 2 (Vergleich)

Bei diesem Beispiel wird im ersten Schritt eine Spiralmembran (SM) im Anreicherungsmodus und im zweiten Nanofiltrationsschritt eine Spiralmembran (SM) im Durchlauffiltrationsmodus eingesetzt, wobei die gesamte Wassermenge auf einmal zu Beginn zugegeben wird.

Bei diesem Beispiel werden 20 Liter Fixierlösung über einen Zeitraum von 240 Minuten mit der Spiralmembran mit einem Druck von 35×10^2 kPa behandelt. Der Anreicherungsfaktor beträgt 1,9. Es werden 14,5 Liter Permeat erhalten.

Den 14,5 Litern dieses Permeats werden 14,5 Liter Wasser zugefügt, und das verdünnte Permeat wird der zweiten Spiralmembran zugeleitet. Diese arbeitet mit einem Druck von 35×102 kPa. Wenn das Volumen des Permeats der zweiten Membran 21,75 l erreicht hat, wird der Arbeitsgang unterbrochen. Der Verdünnungsfaktor ist 2. Der Volumen-Anreicherungsfaktor beträgt 4. Die Retentate der ersten und zweiten Schritte werden gemischt, wodurch man 22,75 l regenerierten Fixativs erhält.

Diese Betriebsbedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Membran	Zeit (min.)	J_p (l/h/m ²)	V_{per}	VCF	VDF
SM	240	1,1	14,5	1,9	-
SM	32	5,4	21,75	4	2

Es ergibt sich die folgende Verringerung der Konzentration der verschiedenen Bestandteile des Fixierbades:

Silber 2,3%
Thiosulfat 10,1%
Sulfit + Sulfat 22,9%
Iodid 67%
Bromid 64,9%

Wie im Beispiel 1 beträgt auch hier die Verringerung des Thiosulfatanteils etwa 10%. Es konnten nur etwa 65% der Bromidionen und 65% der Iodidionen aus der Fixierlösung extrahiert werden.

Beispiel 3 (Erfindung)

Bei diesem Beispiel wird im ersten Schritt eine Spiralmembran (SM) im Durchlauffiltrationsmodus und im zweiten Schritt des Nanofiltrationsverfahrens eine Spiralmembran (SM) im Anreicherungsmodus eingesetzt.

Die Fixierlösung wird im ersten Schritt mit dem Verdünnungsfaktor 2 verdünnt.

Bei diesem Beispiel werden 34,5 Liter Fixierlösung (der 34,5 l regeneriertes Wasser zugeführt wurden) über einen Zeitraum von 230 Minuten mit der Spiralmembran mit einem Druck von 35×10^2 kPa behandelt. Der Anreicherungsfaktor beträgt 3. Es werden 46 Liter Permeat erhalten.

Das Permeat aus dem ersten Schritt wird der zweiten, im Anreicherungsmodus arbeitenden Membran zugeleitet. Diese arbeitet während einer Dauer von 40 min. mit einem Druck von 35×10^2 kPa. Wenn das Volumen des Permeats der zweiten Membran 38,3 l erreicht hat, wird der Arbeitsgang unterbrochen. Der Volumen-Anreicherungsfaktor beträgt 6. Die Retentate der ersten und zweiten Schritte werden gemischt, wodurch man 30,7 l regenerierten Fixativs erhält.

Diese Betriebsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Membran	Zeit (min.)	Jp (l/h/m ²)	V _{per}	VCF	VDF
SM	230	2	46	3	2
SM	40	6,7	38,3	6	—

Es ergibt sich die folgende Verringerung der Konzentration der verschiedenen Bestandteile des Fixerbades:

Silber	- 8,1%
Thiosulfat	- 14,2%
Sulfit + Sulfat	27,4%
Iodid	90%
Bromid	88%

Das Minuszeichen bei der Verringerungsrate für Thiosulfat zeigt, daß die Thiosulfat-Endkonzentration höher ist als die ursprüngliche Konzentration, wobei die Extraktionsrate für Iodid- und Bromidionen bei etwa 90% liegt, und dies ohne die Verringerung des Thiosulfatgehalts nach Beispiel 2. Mit dem Aufbau nach Beispiel 1 könnten diese Extraktionsraten nur auf Kosten einer Thiosulfat-Verringerung um etwa 20% erreicht werden.

Außerdem hat sich in Versuchen gezeigt, daß die erfundungsgemäß regenerierten Thiosulfatlösungen eine wesentliche Verringerung der Fixierzeiten ermöglichen im Vergleich zu der erforderlichen Fixierzeit bei Fixierlösungen, die nach dem in der Anmeldung FR 95 09897 beschriebenen Verfahren regeneriert wurden. Normalerweise ist die bei Verwendung der erfundungsgemäß regenerierten Fixierlösung erforderliche Fixierzeit etwa gleich der Fixierzeit, die bei frischer Fixierlösung benötigt wird.

Schließlich verschwinden Resttönungen (insbesondere Cyan und Magenta) nach einer Zeitspanne, die etwa gleich der bei frischer Fixierlösung bis zum Verschwinden von Resttönungen erforderlichen Zeit ist. Bei den nach dem Verfahren der Anmeldung FR 95 09897 regenerierten Fixierlösungen ist die hierzu benötigte Zeit wesentlich länger.

Patentansprüche

1. Verfahren zum selektiven Abscheiden der Halogenidionen in wäßrigen fotografischen Fixier- oder Bleichfixierlösungen von anderen in der Lösung enthaltenen Substanzen, bei dem die Lösung unter Bildung eines Permeats und eines Retentats durch mindestens ein Nanofiltrationsmodul (2,3) hindurchgeführt wird, gekennzeichnet durch die Schritte:

a) Verdünnen (4) der Lösung mit einer Wassermenge, die der 0,1- bis 10-fachen Menge der Lösung entspricht,

b) Unterziehen der Fixier- oder Bleichfixierlösung einem ersten Nanofiltrationsschritt 2 in einem Durchlauffiltrationsmodus mit niedriger Durchflußrate und niedrigem Konzentrationsfaktor, so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat mit hoher Halogenidionenkonzentration und niedriger Konzentration der anderen Substanzen bilden, und

- c) Unterziehen des im ersten Nanofiltrationsschritt 2 erzeugten Permeats einem zweiten Nanofiltrationsschritt 3 in einem Anreicherungsmodus mit höherer Durchflußgeschwindigkeit und höherem Konzentrationsfaktor als im Schritt b), so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat bilden, das im wesentlichen keine der anderen Substanzen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anreicherungsfaktor des Schritts b) zwischen 2 und 4, vorzugsweise 3 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anreicherungsfaktor des Schritts c) zwischen 5 und 10, vorzugsweise 6 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das in den ersten und zweiten Nanofiltrationsschritten (2, 3) erzeugte Retentat kontinuierlich in einen ersten, die Fixier- oder Bleichfixierlösung enthaltenden Tank (1) geleitet wird und daß das Permeat der zweiten Membran (3) abgelassen wird (7).
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das im ersten Nanofiltrationsschritt (2) erzeugte Retentat (R1) in einen ersten, die Fixier- oder die Bleichfixierlösung enthaltenden Tank (1) zurückgepumpt wird, daß das Permeat (P1) aus dem ersten Schritt einem zweiten Tank (8) zugeleitet wird, in den das Retentat (R2) aus dem zweiten Nanofiltrationsschritt (3) zurückgepumpt wird, und daß das Permeat (P2) des zweiten Schritts abgelassen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das im Schritt c) erzeugte Retentat (R2) im Schritt b) dem Retentat (R1) hinzugefügt wird, so daß man eine regenerierte wäßrige fotografische Fixier- oder Bleichfixierlösung erhält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der anderen in der regenerierten wäßrigen fotografischen Fixier- oder Bleichfixierlösung enthaltenen Substanzen entsprechend den Anreicherungsfaktoren der Schritte b) und c) angepaßt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Schritt mittels einer Nanofiltrationsmembran (2) ausgeführt wird, die im Anreicherungsmodus mit einer Permeat-Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/h/m² eine Retentionsrate für die anderen gelösten Substanzen von über 30 und eine Retentionsrate für die Halogenide von unter – 500 hat.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Schritt mittels einer Nanofiltrationsmembran (3) ausgeführt wird, die im Anreicherungsmodus mit einer Permeat-Strömungsgeschwindigkeit von 6,7 l/h/m² eine Retentionsrate für die anderen gelösten Substanzen von über 60 und eine Retentionsrate für die Halogenide von unter – 500 hat.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß die ersten und zweiten Schritte mittels einer organischen Spiral-Nanofiltrationsmembran (SM) durchgeführt werden.
11. Vorrichtung zum selektiven Abscheiden der Halogenidionen in wäßrigen fotografischen Fixier- oder Bleichfixierlösungen von anderen in der Lösung enthaltenen Substanzen, bei der die Lösung unter Bildung eines Permeats und eines Retentats durch mindestens ein Nanofiltrationsmodul (2, 3) hindurchführbar ist, gekennzeichnet durch
- a) Mittel (4) zum Verdünnen der Lösung mit einer Wassermenge, die der 0,1- bis 10-fachen Menge der Lösung entspricht,
 - b) Mittel (2), mit denen die Fixier- oder Bleichfixierlösung einem ersten Nanofiltrationsschritt in einem Durchlauffiltrationsmodus mit niedriger Durchflußrate und niedrigem Konzentrationsfaktor unterzogen wird, so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat mit hoher Halogenidionenkonzentration und niedriger Konzentration der anderen Substanzen bilden, und
 - c) Mittel (3), mit denen das im ersten Nanofiltrationsschritt erzeugte Permeat einem zweiten Nanofiltrationsschritt in einem Anreicherungsmodus mit höherer Durchflußrate und höherem Konzentrationsfaktor als im Schritt b) unterzogen wird, so daß sich ein Retentat mit hoher Konzentration der anderen Substanzen und niedriger Halogenidionenkonzentration und ein Permeat bilden, das im wesentlichen keine der anderen Substanzen enthält.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der erste bzw. der zweite Schritt mittels erster und zweiter Nanofiltrationsmembranen (2, 3) durchgeführt wird, wobei die Vorrichtung ferner umfaßt
- e) Mittel (5) zum Umpumpen des Retentats der ersten und der zweiten Membranen (2, 3) in einen die Fixier- oder Bleichfixierlösung enthaltenden Tank (1) und
 - f. Mittel (7) zum Ablassen des Permeats der zweiten Membran (3).
13. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste bzw. der zweite Schritt mittels erster und zweiter Nanofiltrationsmembranen (2, 3) durchgeführt wird, wobei die Vorrichtung ferner umfaßt:
- e) einen ersten die Fixier- oder Bleichfixierlösung enthaltenden Tank (1), in den das Retentat der ersten Membran (2) umpumpbar ist.
 - f) einen zweiten Tank (8) zur Aufnahme der Fixier- oder Bleichfixierlösung der ersten Membran (2), in den das Retentat der zweiten Membran (3) umpumpbar ist, und
 - g) Mittel (7) zum Ablassen des Permeats der zweiten Membran (3).
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner Mittel (9, 9') zum Zugeben des Inhalts des ersten Tanks (1) zum Inhalt des zweiten Tanks (8) nach Abschluß der ersten und zweiten Schritte umfaßt.
15. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten und zweiten Schritte mittels

DE 197 16 536 A1

derselben Nanofiltrationsmembran (2) durchführbar sind, wobei die Membran im ersten Nanofiltrations-
schritt im Durchlauffiltrationsverfahren und im zweiten Nanofiltrationsschritt im Anreicherungsverfahren
einsetzbar ist.

5 16. Verfahren zum Entwickeln fotografischer Silberhalogenidprodukte mit einem Entwicklungsschritt, ei-
nem Fixier- oder Bleichfixierschritt und mindestens einem Wässerungsschritt, dadurch gekennzeichnet, daß
die im Fixier- bzw. Bleichfixierschritt verwendete wäßrige fotografische Lösung mittels eines Abscheide-
verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10 behandelt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

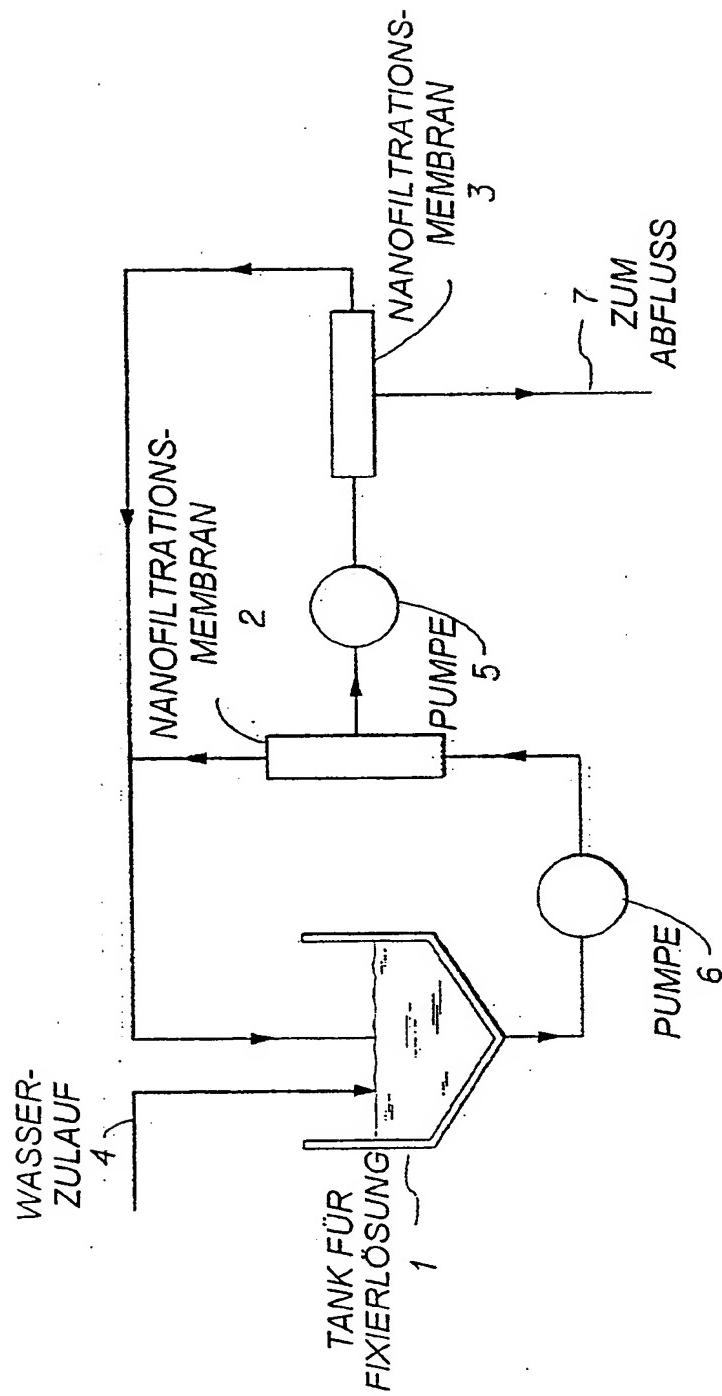


FIG. I

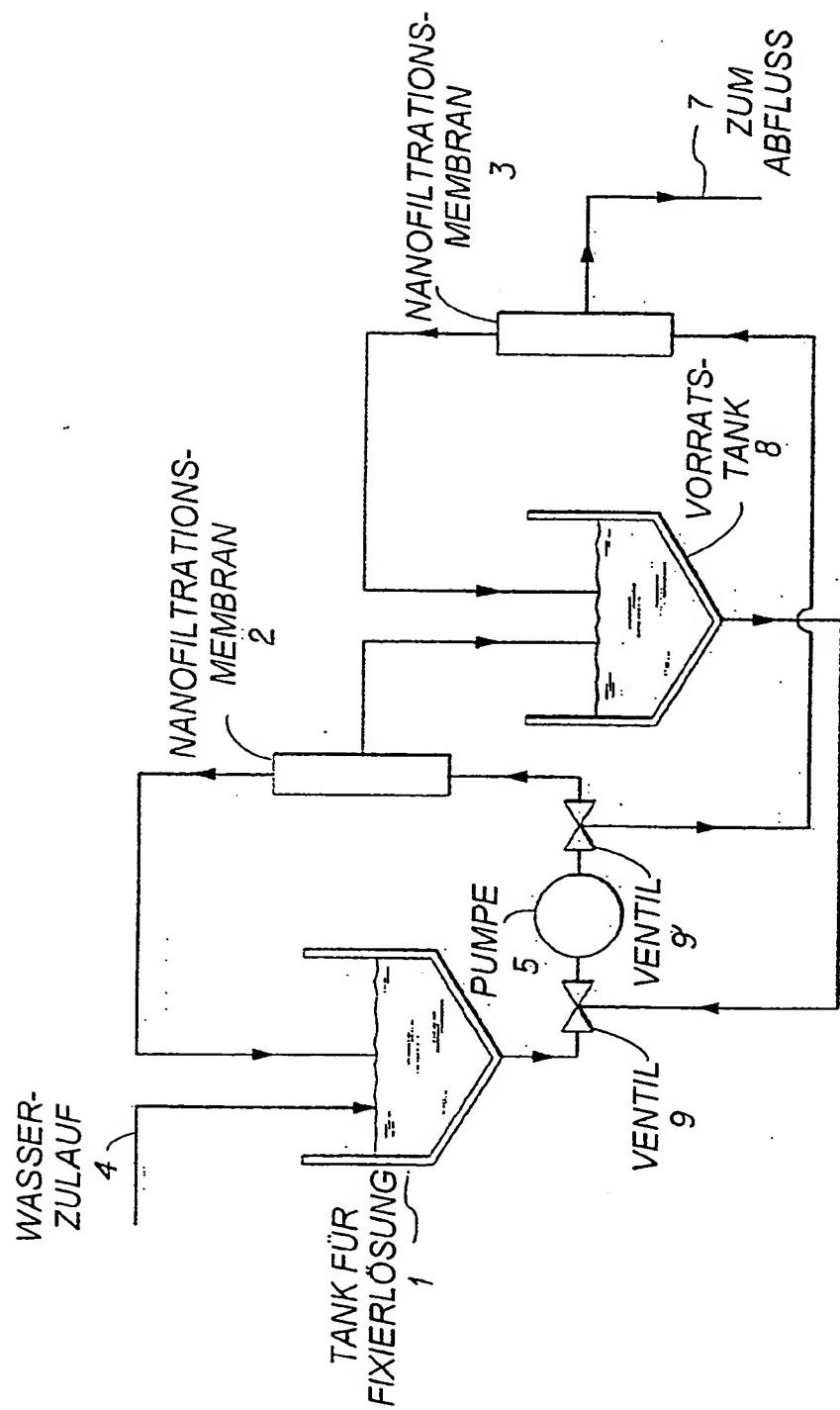


FIG. 2

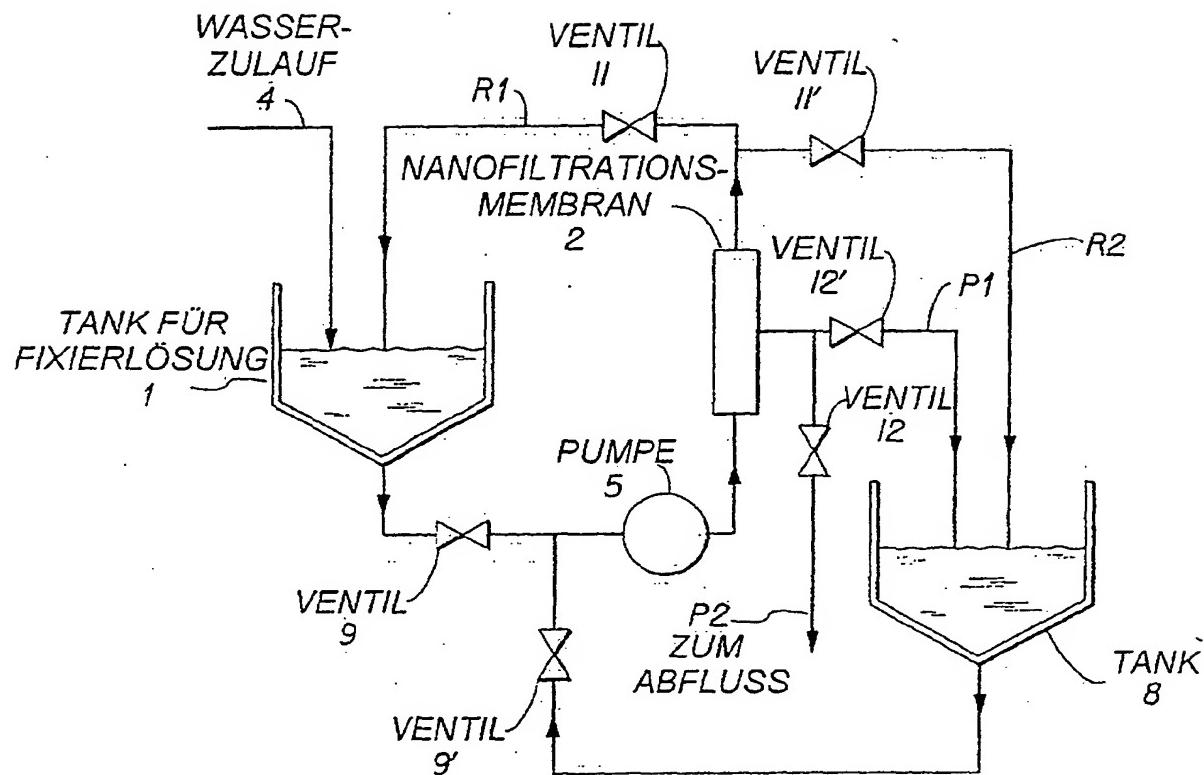


FIG. 3